

Avaliação Tecnológica Preliminar de Misturas de Poliolefinas

Élen B.A.V. Pacheco e Eloisa B. Mano

Resumo: Foi desenvolvido um método simples, empregando aparelho anel-e-bola, para avaliar a processabilidade de poliolefinas (polietileno de baixa densidade, polietileno de alta densidade e polipropileno) e suas misturas binárias, recicladas ou não, visando atender às necessidades preliminares de pequenas e médias empresas. Os resultados indicam que a temperatura mínima de extrusão é cerca de 50 °C maior do que a primeira temperatura de deformação, determinada em aparelho anel-e-bola.

Palavras-chave: *Poliolefinas, temperatura de extrusão, temperatura de amolecimento, aparelho anel-e-bola*

Introdução

O consumo de misturas poliméricas em substituição a novos polímeros vem ocorrendo de forma progressiva. Para a preparação de granulados dessas misturas, é necessário o conhecimento da temperatura adequada de extrusão. Especialmente no caso das pequenas e médias empresas, essa informação deverá ser obtida com o mínimo de custo. Apesar de ser vasta a literatura consultada sobre extrusão¹⁻⁴, não foram encontrados trabalhos que indicassem o procedimento para estabelecer a temperatura em que se deve processar a massa polimérica, exceto através de modelos matemáticos, os quais são usualmente complexos e de difícil compreensão⁵⁻⁷.

Sabe-se que a temperatura de extrusão de uma mistura polimérica pode ser variada dentro de certos limites. Deve estar acima da temperatura de fusão do componente de mais alto ponto de fusão e abaixo da temperatura de degradação do componente mais facilmente degradável. Na indústria, procede-se por

tentativas para encontrar a melhor temperatura em que se obtenha um extrusado com aparência homogênea e brilho, sem ocorrência de irregularidades superficiais ou fratura do fundido, que levariam a perdas de tempo, material e energia.

Baixas temperaturas de extrusão apresentam muitas vantagens, como manuseio mais fácil do extrusado; ciclo de resfriamento mais rápido, devido à menor quantidade de calor retida no polímero; menor degradação do material; menor custo. É especialmente importante em áreas em que a velocidade de operação do processo é função da velocidade de resfriamento, como em filmes inflados e em moldagem por sopro. Por outro lado, se a temperatura for muito baixa, ocorrem fraturas na massa, resultando em produtos de má aparência e que requerem torque mais alto do que o usualmente praticável⁸.

Uma propriedade importante das poliolefinas é a temperatura de fusão cristalina, T_m , a qual está vinculada à cristalinidade do polímero. Nos polímeros

Élen B.A.V. Pacheco e Eloisa B. Mano, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CP 68525, CEP 21945-970, Rio de Janeiro - RJ.

estudados, os valores de T_m são 108, 129 e 161 °C para LDPE, HDPE e PP, respectivamente.

Outra característica cujo conhecimento é necessário ao processamento adequado dos polímeros é o comportamento reológico. Industrialmente, essa informação é obtida através do índice de fluidez, MFI (*melt flow index*). O índice de fluidez não é uma propriedade intrínseca do polímero; é um parâmetro definido de forma empírica, influenciado criticamente pelas propriedades físicas e pela estrutura molecular, além das condições de realização do ensaio. Depende, mas não unicamente, do peso molecular, e varia de maneira inversa a esse parâmetro⁹.

Neste trabalho, procurou-se avaliar de maneira simples e satisfatória a temperatura mínima de extrusão de poliolefinas, isoladas ou em mistura, através do aparelho anel-e-bola, tentando relacionar esses resultados ao índice de fluidez e ao aspecto do artefato obtido.

Experimental

Os materiais empregados, todos de procedência industrial, foram os seguintes:

LDPE 680/59, MFI 2,7 g/10 min (Poliolefinas S.A.); HDPE BT003, MFI 0,3g /10 min (Polialden Petroquímica S.A.); PP H401, MFI 3,0 g/10 min (PPH - Companhia Industrial de Polipropileno).

Os seguintes equipamentos foram utilizados: batadeira-misturador General Electric, tipo agitador planetário; plastômetro Brabender, modelo GN F 106/2, parafuso L/D 25 e D 19 mm; prensa hidráulica de bancada Fred S. Carver, modelo C, prato 15 x 15 cm, 10.900 kg; aparelho anel-e-bola (R&B), para determinação do ponto de amolecimento, confeccionado segundo norma ASTM E 28-67; dinamômetro Instron, modelo 1105, com garras pneumáticas lisas e células de 100 kg; medidor de índice de fluidez MFI, Tinius Olsen.

Determinação empírica da temperatura de extrusão

A mistura de polímeros granulados foi pré-homogeneizada em batadeira-misturadora a 40 rpm, por 10 minutos. Cerca de 500 g desse material foram transferidos para o plastômetro Brabender, com velocidade do parafuso de 100 rpm. Elevou-se progressivamente a temperatura, de 5 em 5 °C, na faixa de 100 a 230 °C. Foram cuidadosamente observados o brilho e o aspecto dos filamentos durante a extrusão e res-

friamento em banho de água a 25-30 °C; em seguida, os filamentos foram secos em corrente de ar aquecido e cortados. Os grânulos assim obtidos foram acondicionados em sacos plásticos, fechados e estocados para uso posterior. Os valores de torque são médias dos obtidos no registro gráfico durante a extrusão, com desvio-padrão inferior a 30 kg.m.

Preparação de placas poliméricas (ASTM D 1928 e D 1898)

Sobre a placa da prensa, aquecida à temperatura de 188 °C, foram colocados sucessivamente: placa metálica, espaçador de alumínio de 15 x 15 x 0,1 cm, material plástico granulado e outra placa metálica. Foi então aplicada uma pressão de 150 psi por 5 min. O conjunto, mantido coeso com o auxílio de alicates de pressão, foi imediatamente resfriado por imersão em banho de água e gelo, por 10 min^{10a-b}. Os corpos de prova foram cortados manualmente segundo a norma ASTM.

Determinação do ponto de amolecimento pelo método anel-e-bola R&B (ASTM E 28-67)

Foram usados corpos de prova de 1 mm de espessura e diâmetro de 19 mm, fixados ao anel com fio de linha. Foram observadas as temperaturas de amolecimento: no início do afundamento da esfera sobre a placa (primeira temperatura), ou seja, com o aumento da temperatura do banho (silicone) chega-se a uma determinada temperatura em que a placa não suporta mais o peso da esfera e começa a ceder; e no momento em que a esfera, sobre a placa amolecida, atinge a placa limitante (segunda temperatura), situada a 2,54 cm da outra placa. A esfera de aço apresenta um diâmetro de 9,53 mm e pesa 3,5 g. Os resultados são obtidos da média de três determinações¹¹.

Determinação do índice de fluidez MFI (ASTM D 1238)

Procedimento A, condição E (190 °C/ 2,16 kg). Os resultados obtidos apresentam desvio-padrão inferior a 0,2 g/10 min^{10c}.

Resultados e Discussão

Misturas binárias de poliolefinas, isto é, macromoléculas com estruturas químicas mais simples, foram estudadas com o fim de estabelecer a temperatura mínima necessária para obter extrusão satis-

fatória. Procurou-se correlacionar as informações de ponto de amolecimento com a melhor temperatura de extrusão empírica, de modo a prescindir de outras informações técnicas sobre o material em processamento, reciclado ou não. Tratando-se de um trabalho exploratório, as misturas foram avaliadas de um modo geral, empregando os equipamentos disponíveis. Procurou-se trabalhar com o máximo de rigor nas condições estabelecidas, a fim de não introduzir novas variáveis e irregularidades experimentais.

Na Fig. 1 (torque *versus* temperatura de extrusão em misturas de poliolefinas) estão apresentadas as curvas que registram o torque a diferentes temperaturas, obtidas na extrusão das misturas para cada par polimérico. Os pontos das curvas são a média dos valores do registro gráfico durante a operação de extrusão (cerca de cinco minutos para cada mistura na temperatura de extrusão estabelecida), sendo excluídos dos cálculos os valores de início e término do processo. Observou-se que as curvas das misturas apresentam formas semelhantes entre si, diferentes dos polímeros individuais.

Na Fig. 1a nota-se que há progressiva elevação do torque com o teor de HDPE, conforme poderia ser esperado, nas misturas LDPE/HDPE de 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 e 0/100. No entanto, curiosamente, a curva LDPE/HDPE 25/75 mostra comportamento peculiar na faixa de 160-190 °C, mostrando valores de torque mais altos do que os observados para HDPE. Na Fig. 1b, misturas LDPE/PP não revelaram essa variação, dentro do erro experimental; os resultados obtidos correspondem ao que poderia ser esperado. Na Fig. 1c, com o sistema HDPE/PP, novamente se observa o mesmo efeito da mistura

LDPE/HDPE: ocorre variação progressiva nos valores de torque, à medida que diminui o teor de PP, com valores mais altos para a mistura 75/25 do que o polímero puro, na faixa de 160-190 °C.

Assim, no que se refere ao torque do material fundido, o HDPE apresenta comportamento bastante curioso, com relação aos outros dois polímeros poliolefinicos considerados, quando presente nas misturas. É interessante observar que, em 1990, Shevalenko e colaboradores¹², estudando a extrusão de polietilenos, reportaram que misturas de LDPE/HDPE mostram uma mudança marcante na estrutura da massa fundida, sem contudo explicar o fenômeno. As conclusões são breves e foram obtidas a partir de viscosidade efetiva das misturas em extrusora de única rosca. No entanto, as informações encontradas na literatura quanto ao torque em misturas de poliolefinas não são suficientes para explicar os fatos experimentais observados¹³⁻¹⁵.

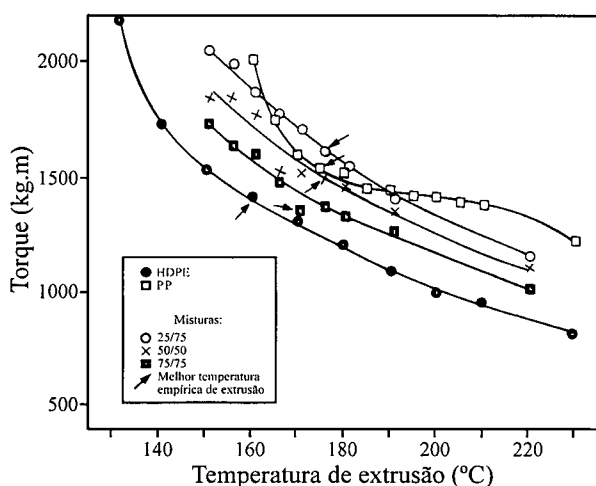


Figura 1a. Sistema LDPE/HDPE.

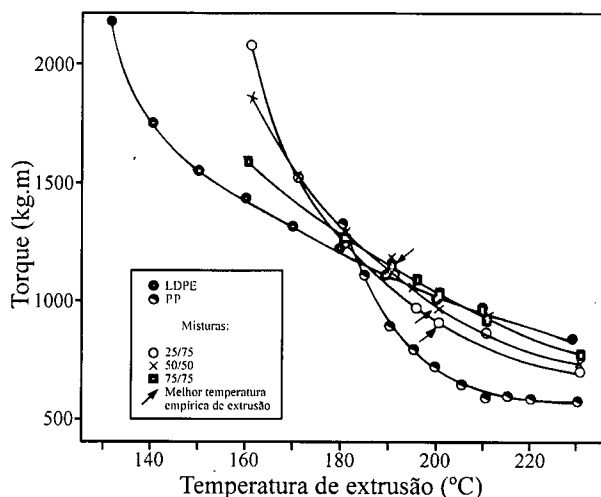


Figura 1b. Sistema LDPE/PP.

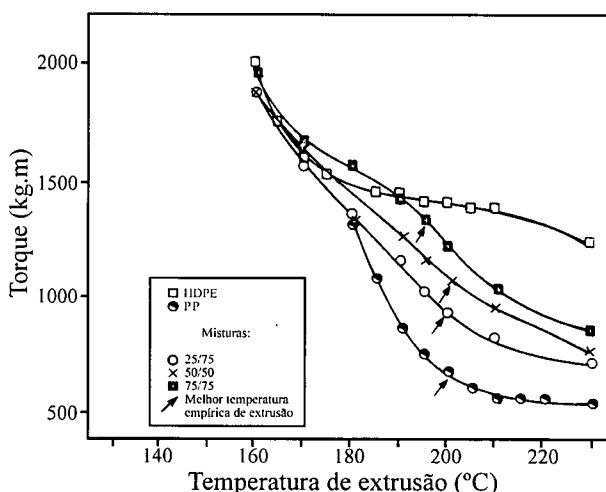


Figura 1c. Sistema HDPE/PP.

No caso dos polímeros cristalinos no estado sólido, a estrutura ordenada é progressivamente destruída por aquecimento, cisalhamento e eventual degradação. A mudança reológica pode ser mais rápida ou mais lenta, dependendo da estrutura e da ordenação molecular do material. No estado fundido, quando há miscibilidade, ocorre interdispersão em nível molecular. Ao resfriar, entretanto, dependendo da mistura e das condições, poderá haver maior ou menor cristalização e, conseqüentemente, perda de transparência. Na Fig. 1, observa-se nitidamente a modificação na fluidez da massa do HDPE e PP, e assim, no torque, indicando a destruição rápida das regiões cristalinas desses polímeros.

É interessante registrar que as propriedades do PP são bastante dependentes da temperatura, aproximando-se, quando aquecido, das propriedades de um líquido newtoniano, razão pela qual esse polímero apresenta peculiaridades na moldagem. Aliás, o estudo das propriedades reológicas de misturas de PP e HDPE confirma que as características newtonianas do HDPE são menos pronunciadas do que as do PP. De modo geral, os valores de torque de HDPE são maiores que os de LDPE; que por sua vez são maiores que os do PP, na faixa de temperatura estudada. O fato dos valores para o torque do PP serem menores que aqueles para as outras poliolefinas está relacionado à menor resistência ao calor dos cristallitos formados. A cadeia macromolecular do PP apresenta grupos metila em átomos de carbono alternados, enquanto os polietilenos possuem cadeias polimetilênicas; mesmo no LDPE, há poucas ramificações. A geometria da rede cristalina dessas poliolefinas acarreta maior ou menor resistência ao calor do material^{16,17}.

A escolha da temperatura adequada para a obtenção de materiais extrudados apóia-se na observação visual dos filamentos. À medida que se aumenta a temperatura de extrusão, o filamento obtido, após resfriamento, passa de quebradiço, empelotado, irregular e fosco, para flexível, liso, homogêneo e brilhante. Para cada massa polimérica, a menor temperatura que se considerou adequada à extrusão está assinalada na Fig. 1.

As faixas de cristalinidade comumente atribuídas a LDPE, HDPE e PP são 40-60, 70-95 e 60-70%, respectivamente¹⁸⁻¹⁹. Nos casos de PP e de HDPE, mais cristalinos, mesmo na melhor temperatura de extrusão ocorrem bolhas no interior do filamento. Essas bolhas se devem à retração da massa fundida

ao sofrer resfriamento, quando a estrutura desordenada adquire ordenação, em maior ou menor grau. Assim, a massa fundida, transparente, torna-se opaca pela formação de cristallitos. No caso do LDPE, não foram observadas bolhas nos filamentos resfriados.

Na Fig. 2 (temperaturas de amolecimento pelo método anel-e-bola e temperaturas empíricas de extrusão *versus* composição em misturas de poliolefinas) estão apresentadas as melhores temperaturas de extrusão (Curva III) obtidas empiricamente, ao lado das temperaturas inicial (Curva I) e final (Curva II) de amolecimento, determinadas por R&B para as misturas binárias das poliolefinas em questão. Observa-se que as curvas são diferentes nos três sistemas poliméricos estudados.

Na Fig. 2a, Curva I, relativa à deformação inicial de misturas de LDPE/HDPE, o ponto de amolecimento dos homopolímeros apresenta valores muito próximos a suas temperaturas de fusão cristalina. A faixa de amolecimento, que abrange as temperaturas de deformação inicial e final (Curvas I e II), é maior para o polímero HDPE, isto é, a esfera metálica sobre a película da amostra aquecida tem queda mais lenta. Nas misturas, essa faixa de temperatura varia pouco

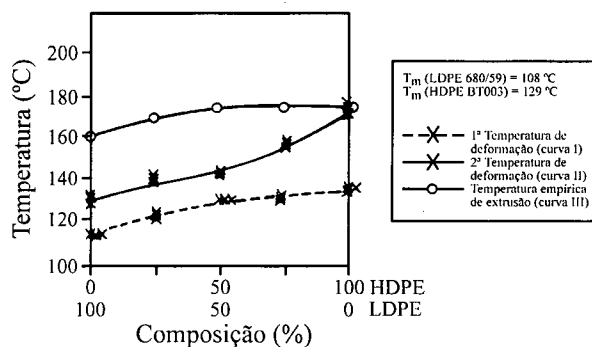


Figura 2a. Sistema LDPE/HDPE.

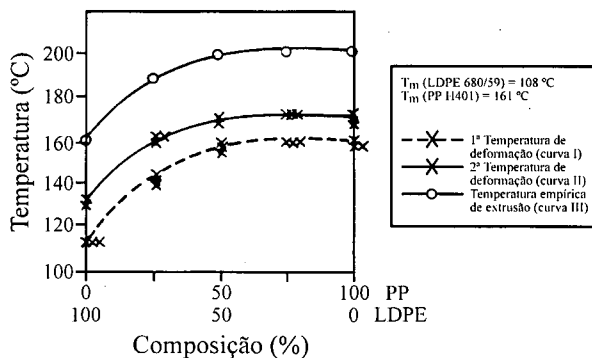


Figura 2b. Sistema HDPE/PP.

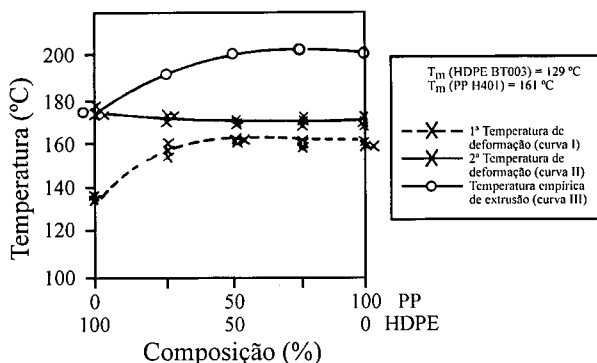


Figura 2c. Sistema HDPE/PP.

até que o HDPE passe a predominar; então, a lentidão da queda da esfera aumenta progressivamente.

A Fig. 2b mostra o comportamento da mistura LDPE/PP. Os pontos referentes à temperatura de deformação inicial (Curva I) dos polímeros puros são próximos aos valores de suas temperaturas de fusão cristalina, tal como observado para o sistema LDPE/HDPE referido anteriormente. A faixa de amolecimento (Curvas I e II) dessas misturas é praticamente constante. A deformação ocorre a temperaturas mais baixas quando a mistura é mais rica no polímero de menor T_m , sugerindo um efeito de plastificação. A partir de 50% de PP, a temperatura se estabiliza e as curvas são praticamente paralelas. Este comportamento difere do verificado na Fig. 2a.

Na Fig. 2c, estão representadas as Curvas I e II de R&B das poliolefinas HDPE/PP. O HDPE, polímero de menor temperatura de fusão cristalina, parece atuar como plastificante do PP. A faixa de temperatura de deformação inicial e final amplia-se quando a proporção de HDPE aumenta, isto é, quando o polímero mais cristalino tem predominância na mistura.

Analisando as Curvas I e III, observa-se que há grande semelhança entre elas para cada mistura, com uma variação de aproximadamente 50 °C. Existe um paralelismo na região correspondente à predominância do polímero de maior temperatura de fusão cristalina, o qual comanda a extrusão. Não foi observada correlação entre as Curvas II e III. Esta é uma valiosa conclusão para o conhecimento da temperatura de extrusão das poliolefinas estudadas, isoladas ou em mistura. A facilidade de execução do ensaio R&B permite sua aplicação industrial, especialmente em empresas de pequeno e médio porte processadoras de plástico¹⁵.

Na Fig. 3 (índice de fluidez *versus* temperatura de extrusão em misturas de poliolefinas) estão apresentados os valores de MFI das misturas de poliolefinas em várias temperaturas de extrusão. Para mis-

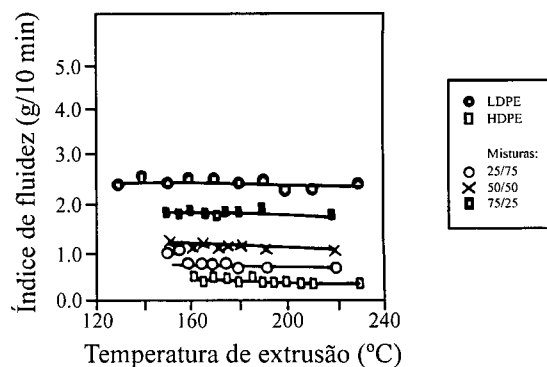


Figura 3a. Sistema LDPE/HDPE.

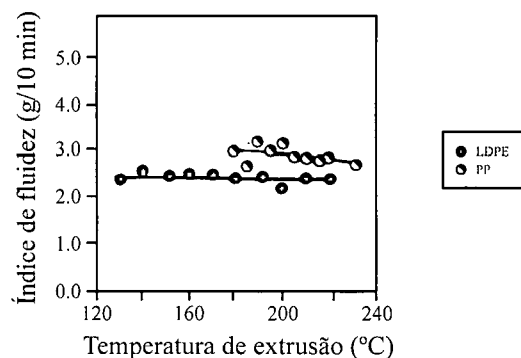


Figura 3b. Sistema LDPE/PP.

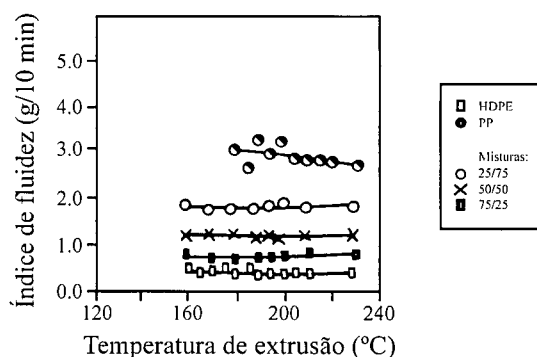


Figura 3c. Sistema HDPE/PP.

turas de LDPE/HDPE, os valores são mais próximos aos do polímero de menor fluidez, HDPE (Fig. 3a), novamente corroborando o observado na Fig. 1a. Não foi possível tirar conclusões para misturas de LDPE/PP (Fig. 3b), pois os valores de MFI dos polímeros puros utilizados eram bastante próximos (LDPE, 2,7 g/10 min; PP, 3,0 g/10 min). As misturas HDPE/PP (Fig. 3c) apresentam valores menores que o esperado para teores em que o HDPE predomina, como observado para LDPE/HDPE.

Nota-se que o afastamento entre as curvas mostra uma variação progressiva à medida que varia a composição da mistura binária, com influência mais marcante do componente HDPE em todos os casos

estudados, tal como já comentado na discussão dos resultados na Fig. 1. Dentre as poliolefinas empregadas neste trabalho, HDPE tem torque alto e MFI baixo; PP, torque baixo e MFI alto, e LDPE, valores intermediários para torque e MFI. É interessante registrar que todos os materiais estudados, obtidos por extrusão a temperaturas crescentes até 230 °C, não sofreram degradação significativa, uma vez que os valores de índice de fluidez mostraram-se aproximadamente constantes para cada mistura.

É preciso ressaltar que torque, R&B e MFI se fundamentam em processos diferentes. A Fig. 1 estuda valores de torque contra temperatura de extrusão; a Fig. 2 lança temperatura de amolecimento *versus* composição, e a Fig. 3 registra a fluidez da massa aquecida (MFI) a diferentes temperaturas de extrusão. Prosseguem os estudos nesta área.

Conclusão

O trabalho realizado permite concluir que as poliolefinas LDPE, HDPE e PP, isoladas ou em misturas, podem ser pré-avaliadas tecnologicamente com pequeno investimento em equipamento e com análise simples. O aparelho anel-e-bola permite informações sobre as temperaturas de extrusão e de fusão. Pode-se estabelecer que temperaturas de 50 °C acima da primeira temperatura registrada no R&B servem de base para a escolha da menor temperatura de extrusão; a temperatura inicial de amolecimento é próxima à T_m .

Agradecimentos

As autoras agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), ao RHA/E e ao Conselho de Ensino para Graduados e Pesquisa (CEPG/UFRJ).

Referências Bibliográficas

1. Bilakes, N.M. - "Extrusion and Other Plastics Operations" John Wiley & Sons, New York, p.1-89 (1971).
2. Fisher, E.G. - "Extrusion of Plastics" Butterworth, London, p. 14-34 (1976).
3. Tadmos, Z.; Gogos, C.G. - "Principles of Polymer Processing" John Wiley & Sons, New York (1979).

4. Cheremisinoff, N.P. - "Polymer Mixing and Extrusion Technology" Marcel Dekker, Inc. New York (1987).
5. Shenoy, A.V. - Polym. Plast Technol. Eng., 24(1), 27-41 (1985).
6. Sirovic, I.; Sekso, D. - Polimeri, 10(6), 177-180 (1989).
7. Dealy, J.M.; Wissbrum, K.F. - "Melt Rheology and its Role in Plastics Processing" Van Nostrand Reinhold, New York, p.441-482 (1990).
8. Tadmor, Z.; Klein, I. - "Engineering Principles Operations" John Wiley & Sons, New York (1971).
9. Shah, V. - "Handbook of Plastics Testing Technology" John Wiley & Sons, New York (1984).
10. Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1986). a) ASTM D 1928-80, vol. 2, 227-234. b) ASTM D 792-66, vol. 1, 414-420. c) ASTM D 1238-85, vo. 1, 555-567.
11. Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, ASTM E28-67, Part 29, p. 718-728 (1975).
12. Shevelenko, N.V.; Lebedev, E.V.; Kolesnik, K.I. - International Polymer Science and Technology, 17(2), 57-58 (1990).
13. Plochocki, A.P. - Polymer Engineering and Science, 22(17), 1153-165 (1982).
14. Laguna, O.; Collar, E.P.; Taranco, J.; Vigo, J.P. - J.Polym. Materials, 4, 195-205 (1987).
15. Pacheco, E.A.B. - "Estudo das Propriedades Mecânicas e Térmicas de Misturas Binárias de Poliolefinas Visando a Qualidade de Plásticos Recuperados". Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1993, 136p. (Tese de mestrado).
16. Brydson, J.A. - "Flow Properties of Polymer Melts" George Godwin Limited, London, p.121-166 (1981).
17. Fujiyama, M; Kawasaki, Y. - Journal of Applied Polymer Science, 42, 467 - 480 (1991).
18. Lieberman, R.B.; Barbe, P.C. - "Propylene Polymers" em Mark, H.F.; Bilakes, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" 13, p.464-531 (1988).
19. Mano, E.B. - "Introdução a Polímeros" São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda, (1985).